

DOCKET NO.: 220983 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Manabu SUHARA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/06959

INTERNATIONAL FILING DATE: October 5, 2000

FOR: LITHIUM-COBALT COMPOSITE OXIDE, PROCESS FOR ITS PRODUCTION, POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL EMPLOYING IT, AND LITHIUM SECONDARY CELL

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

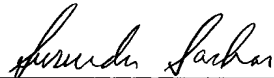
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	11-287781	08 October 1999
Japan	11-287785	08 October 1999
Japan	2000-028860	07 February 2000

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/06959. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10 689100 PCT/JP 97/00959

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

2000.10.00
REC'D 15 DEC 2000
WIPO PCT

4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年10月 8日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第287781号

出 願 人
Applicant(s):

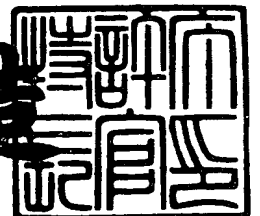
セイミケミカル株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年12月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3099138

【書類名】 特許願

【整理番号】 P9416

【提出日】 平成11年10月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01G 51/00
H01M 4/04
H01M 4/58

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミ
カル株式会社内

【氏名】 数原 学

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミ
カル株式会社内

【氏名】 斎藤 尚

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミ
カル株式会社内

【氏名】 加藤 務

【特許出願人】

【識別番号】 000108030

【氏名又は名称】 セイミケミカル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083404

【弁理士】

【氏名又は名称】 大原 拓也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042860

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムコバルト複合酸化物及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $\text{LiCo}_{1-X}\text{M}_X\text{O}_2$ で表され、同式中 X は $0.0005 \leq X \leq 0.02$ で、 M は Ta 、 Ti 、 Nb の群より選んだ少なくとも一種であり、かつ $\text{CuK}\alpha$ を線源とする X 線回折によって測定される $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の (110) 面回折ピーク半値幅が $0.080 \sim 0.180^\circ$ であることを特徴とするリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物。

【請求項2】 前記 X が $0.001 \leq X \leq 0.01$ で、かつ (110) 面回折ピーク半値幅が $0.100 \sim 0.165^\circ$ であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物。

【請求項3】 平均粒径 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ かつ比表面積が $2 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ かつ比表面積が $0.1 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末と、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下かつ比表面積が $1 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ の金属元素 M の酸化物粉末とを乾式混合後、 $850 \sim 950^\circ\text{C}$ で $4 \sim 30$ 時間、酸素含有雰囲気中で焼成することを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、改良されたりチウム二次電池用リチウムコバルト複合酸化物、及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する期待が高まっている。非水電解液二次電池用の活物質には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのリチウムと遷移金属の複合酸化物が知られている。

【0003】

なかでも、リチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を正極活物質として用い、リチウム合金、グラファイト、カーボンファイバーなどのカーボンを負極として用いたリチウム二次電池は、4 V級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として広く使用されている。

【0004】

しかしながら、 LiCoO_2 を正極活物質として用いた非水系二次電池の場合、充放電サイクルを繰り返し行うことにより、その電池放電容量が徐々に減少するというサイクル特性の劣化の問題、あるいは低温での放電容量低下が大きいという問題があった。

【0005】

これらの電池特性を改良するために、特公平7-32017号公報には、Co原子の5~35%をW、Mn、Ta、Ti、Nbで置換することがサイクル特性改良のために提案されている。また、特開平6-64928号公報には、溶融塩を用いた合成法によるTi含有のリチウムコバルト複合酸化物を用いることによるリチウム二次電池の自己放電特性が向上が提案されている。

【0006】

また、特開平10-1316号公報には、サイクル特性等の向上のため、コバルトの原子価が3価である水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト等を水酸化リチウム水溶液中に分散させた後、加熱処理する製造法が提案されている。また、特開平10-279315号公報には、コバルトの原子価が3価である三酸化二コバルト (Co_3O_2)、オキシ水酸化コバルト等を酸化リチウム等と250~1000℃で焼成することにより、高容量かつサイクル特性のよい活物質とすることが提案されている。

【0007】

また、特開平10-312805号公報には、六方晶系である LiCoO_2 において、格子定数のc軸長が14.051 Å以下であり、結晶子の(110)方向の結晶子径が45~100 nmである正極活物質とすることによりサイクル特性を向上させることが提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、 LiCoO_2 を正極活物質に用いたリチウム二次電池においても、これら従来の技術ではサイクル特性、初期容量、ならびに低温作動性、および量産が容易な製造法等をすべて満足するものがいまだ得られていない。

【0009】

本発明は、大きな電気容量を有し、低温での放電特性が良く、充放電サイクル耐久性に優れ、安全性の高い、リチウム二次電池用正極活物質、およびその製造法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、組成および結晶構造が特定の活物質が、電池特性が優れ、なかでも特定の製造方法により得られた活物質が特段にサイクル特性と低温作動性ならびに量産性に優れていることを見出した。

【0011】

本発明は、式 $\text{LiCo}_{1-X}\text{M}_X\text{O}_2$ で表され、同式中 X は $0.0005 \leq X \leq 0.02$ で、 M は Ta 、 Ti 、 Nb の群より選んだ少なくとも一種であり、かつ $\text{CuK}\alpha$ を線源とする X 線回折によって測定される $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の (110) 面回折ピーク半値幅が $0.080 \sim 0.180^\circ$ であることを特徴とするリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物を提供する。

【0012】

X が 0.0005 より小さいと、サイクル耐久性および低温作動性向上効果が少なくなるので好ましくない。また、 X が 0.02 より大きいと、初期容量が低下するので好ましくない。本発明は、好ましくは $0.001 \leq X \leq 0.01$ が採用される。特に好ましくは、 $0.002 \leq X \leq 0.007$ である。

【0013】

$\text{CuK}\alpha$ を線源とする X 線回折によって測定される $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の (110) 面回折ピーク半値幅は、リチウム含有複合酸化物の特定方向の結晶子径を反映し、半値幅が大きい程結晶子径は小さくなる関係にあると思われる。本発

明において、半値幅とはピーク高さの二分の一におけるピーク幅を意味する。

【0014】

本発明の(110)面回折ピーク半値幅は 0.080° ～ 0.180° であり、 0.080° 未満であると、正極活物質として用いた電池の充放電サイクル耐久性、初期容量、平均放電電圧、或いは安全性が低下するので好ましくない。また、 0.180° を超えると電池の初期容量、安全性が低下するので好ましくない。特に好ましい範囲は 0.100° ～ 0.165° である。

【0015】

更に本発明は、平均粒径 $1\sim 20\mu\text{m}$ かつ比表面積が $2\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $1\sim 50\mu\text{m}$ かつ比表面積が $0.1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末と、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下かつ比表面積が $1\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ の金属元素Mの酸化物粉末とを乾式混合後、 $850\sim 950^{\circ}\text{C}$ で4～30時間、酸素含有雰囲気中で焼成されることを特徴とするリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物の製造方法を提供する。

【0016】

本発明において、平均粒径とは重量平均粒径である。なお、本発明において、重量平均粒径は、質量基準で粒度分布を求め、全質量を100%とした累積カーブにおいて、その累積カーブが50%となる点の粒径である。これを質量基準累積50%径ともいう（例えば、化学工学便覧「改定5版」（化学工学会編）p220～221の記載参照）。粒径の測定は、水等の媒体に超音波処理等で充分分散させて粒度分布測定する（例えば、日機装株式会社製マイクロトラックHRA X-100等を用いる）ことにより行う。

【0017】

本発明は、コバルト原料として特定性状のオキシ水酸化コバルトを使用する。オキシ水酸化コバルトの平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満であると電池の安全性が低下したり、正極電極層の充填密度が低下する結果、体積当たりの容量が低下するので好ましくない。また、オキシ水酸化コバルトの平均粒径が $20\mu\text{m}$ を超えると電池における大電流での放電特性が低下するので好ましくない。オキシ水酸化コバルトの好ましい平均粒径は $4\sim 15\mu\text{m}$ である。オキシ水酸化コバルトは含水状態

で製造される場合があるが、かかる場合は比表面積を測定しがたいので、本発明では含水オキシ水酸化コバルトの比表面積とは、含水物の場合は含水物を 120℃にて 16 時間乾燥脱水した粉末についての比表面積を意味する。

【0018】

本発明において、含水オキシ水酸化コバルトを用いる場合は、乾燥した後その粉体を用いるのが好ましく、例えば 120℃で 16 時間乾燥した後、用いるのが好ましい。本発明において、オキシ水酸化コバルトの比表面積が $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると大電流での放電容量が低下するので好ましくない。また、オキシ水酸化コバルトの比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると正極電極層の充填密度が低下する結果、体積当たりの容量が低下するので好ましくない。オキシ水酸化コバルトの好ましい比表面積は $20 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0019】

本発明は、リチウム原料として特定性状の炭酸リチウムを使用する。炭酸リチウムの平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満であると粉体の嵩密度が低下し、量産時の生産性が低下するので好ましくない。また、炭酸リチウムの平均粒径が $100 \mu\text{m}$ を超えると初期容量が低下するので好ましくない。炭酸リチウムの好ましい平均粒径は $5 \sim 30 \mu\text{m}$ である。炭酸リチウムの比表面積が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると単位重量当たりの初期放電容量が低下するので好ましくない。また、炭酸リチウムの比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると正極電極層の充填密度が低下する結果、体積当たりの容量が低下するので好ましくない。炭酸リチウムの好ましい比表面積は $0.3 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0020】

本発明は、金属元素 M からなる金属酸化物原料として特定性状の金属酸化物を使用する。金属元素 M からなる金属酸化物は、M がチタン (Ti) の場合は酸化チタン TiO_2 が例示される。酸化チタンとしては、アナターゼ型、ルチル型があるが、特にアナターゼ型を用いると電池特性が良いので好ましい。M がニオブ (Nb) の場合は Nb_2O_5 が例示される。M がタンタル (Ta) の場合は Ta_2O_5 が例示される。

【0021】

金属酸化物の平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、正極活物質粒子内における金属元素Mの分布が不均一になる結果、電池性能に関する金属元素Mの添加効果が低下するので好ましくない。金属Mからなる酸化物の好ましい平均粒径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0022】

金属Mからなる酸化物の比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、反応性が低下する結果、電池性能に関する金属元素Mの添加効果が低下するので好ましくない。また、金属酸化物の比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、金属元素Mが結晶格子内に均一に組み込まれる結果、電池性能に関する金属元素Mの添加効果が低下するので好ましくない。金属元素Mからなる酸化物の好ましい比表面積は $2\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0023】

本発明のリチウムコバルト複合酸化物は、オキシ水酸化コバルト粉末と、炭酸リチウム粉末と、金属元素Mの酸化物粉末とを乾式混合後、 $850\sim 950^\circ\text{C}$ で $4\sim 30$ 時間、酸素含有雰囲気中で焼成することにより得られる。湿式混合は生産性が低いので好ましくない。焼成温度が 850°C 未満であると、充放電サイクル耐久性が低下するので好ましくない。一方、焼成温度が 950°C を超えると、初期容量が低下するので好ましくない。特に好ましくは $880\sim 920^\circ\text{C}$ である。焼成時間が 4 時間未満であると、量産時に焼成状態が不均一になり特性バラツキを生じ易いので好ましくない。 30 時間以上であると、生産性が低下するので好ましくない。好ましくは $8\sim 20$ 時間の焼成時間が採用される。

【0024】

この焼成は酸素気流下でおこなうことが必要である。酸素濃度は $10\sim 100$ 体積%であり、特に好ましくは $19\sim 50$ 体積%である。酸素濃度が低いと、活物質の電池性能が低下するので好ましくない。本発明による製造方法により得られ、かつ特定の (110) 面の回折ピーク半値幅が特定値を有する正極活物質は初期容量を維持しつつ、従来の活物質より高い低温作動性、充放電サイクル耐久性が優れている特徴がある。

【0025】

本発明の複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチエンブラック等のカーボン系導電材と結合材を混合することにより正極合剤が形成される。結合材には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。

【 0 0 2 6 】

本発明の複合酸化物の粉末と導電材と結合材ならびに結合材の溶媒または分散媒からなるスラリーまたは混練物をアルミニウム箔、ステンレス箔等の正極集電体に塗布／担持せしめて正極板とする。セパレータには多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンフィルムが使用される。

【 0 0 2 7 】

本発明の正極活物質を用いるリチウム電池において、電解質溶液の溶媒としては炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート（EC）等が例示される。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

【 0 0 2 8 】

本発明では、上記炭酸エステルを単独で又は2種以上を混合して使用できる。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

【 0 0 2 9 】

また、これらの有機溶媒にフッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（例えばアトケム社製：商品名カイナー）、特開平10-294131号公報に開示されたフッ化ビニリデン－パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体を添加し、下記の溶質を加えることによりゲルポリマー電解質としても良い。

【 0 0 3 0 】

その溶質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンと

するリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。上記の電解質溶液またはポリマー電解質は、リチウム塩からなる電解質を前記溶媒または溶媒含有ポリマーに0.2~2.0 mol/l (リットル) の濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5~1.5 mol/l が選定される。

【0031】

本発明の正極活物質を用いるリチウム電池において、負極活物質には、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。この負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔等が用いられる。

【0032】

本発明における正極活物質を用いる正極及び負極は、活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることが好ましい。本発明のリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

【0033】

【実施例】

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0034】

【実施例1】

平均粒径10 μm かつ比表面積が66 m^2/g のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径15 μm かつ比表面積が1.2 m^2/g の炭酸リチウム粉末と、平均

粒径 $0.22 \mu\text{m}$ かつ比表面積が $9 \text{ m}^2/\text{g}$ のアナターゼ型二酸化チタン粉末とを混合した。混合比は焼成後 $\text{LiCoO}_2 \cdot 0.998 \text{TiO}_2 \cdot 0.002 \text{O}_2$ となるように配合した。これら 3 種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を 28 体積%とした雰囲気下、 910°C にて 12 時間焼成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、理学電機製 RINT 2100 型 X 線回折装置を用いて X 線回折スペクトルを得た。 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末 X 線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.121° であった。

このようにして得た $\text{LiCoO}_2 \cdot 0.998 \text{TiO}_2 \cdot 0.002 \text{O}_2$ 粉末と、アセチレンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粉末とを 80/16/4 の重量比で混合し、トルエンを添加しつつ混練、乾燥し、厚さ $150 \mu\text{m}$ の正極板を作製した。

そして、厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔を正極集電体とし、セパレータには厚さ $25 \mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレンを用い、厚さ $500 \mu\text{m}$ の金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔 $20 \mu\text{m}$ を使用し、電解液には $1 \text{M LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC} (1:1)$ を用いてステンレス製簡易密閉セルをアルゴングローブボックス内で 2 個組立てた。

この 2 個の電池について、まず、 25°C にて正極活物質 1 g につき 75 mA の負荷電流で 4.3 V まで充電し、正極活物質 1 g につき 75 mA の負荷電流にて 2.5 V まで放電して初期放電容量を求めた。一方の電池については、更に充放電サイクル試験を 40 回行なった。また、他方の電池は 25°C にて充電後、 -10°C に冷却し、正極活物質 1 g につき 75 mA の負荷電流にて 2.5 V まで放電して -10°C における初期放電容量を求めることにより、 25°C における初期容量を 100% とした際の -10°C における容量発現率を求めた。

25°C における $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$ における初期放電容量は 149 mAh/g であり、40 回充放電サイクル後の容量維持率は 95.3% であった。また、 -10°C における容量発現率は 70% であった。

【0035】

[実施例 2]

平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $66\ \text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $15\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $1.2\ \text{m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末と、平均粒径 $0.15\ \mu\text{m}$ かつ比表面積が $5.3\ \text{m}^2/\text{g}$ の酸化ニオブ Nb_2O_5 粉末とを混合した。混合比は焼成後 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Nb}_{0.002}\text{O}_2$ となるように配合した。これら 3 種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を 28 体積% とした雰囲気下、 910°C にて 12 時間焼成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、理学電機製 RINT 2100 型 X 線回折装置を用いて X 線回折スペクトルを得た。 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末 X 線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.115° であった。

このようにして得た $\text{LiCo}_{0.998}\text{Nb}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末と、アセチレンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粉末とを 80/16/4 の重量比で混合し、トルエンを添加しつつ混練、乾燥し、厚さ $150\ \mu\text{m}$ の正極板を作製した。

そして、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔を正極集電体とし、セパレータには厚さ $25\ \mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレンを用い、厚さ $500\ \mu\text{m}$ の金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔 $20\ \mu\text{m}$ を使用し、電解液には $1\ \text{M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1) を用いてステンレス製簡易密閉セルをアルゴングローブボックス内で 2 個組立てた。

この 2 個の電池について、まず、 25°C にて正極活物質 $1\ \text{g}$ につき $75\ \text{mA}$ の負荷電流で $4.3\ \text{V}$ まで充電し、正極活物質 $1\ \text{g}$ につき $75\ \text{mA}$ の負荷電流にて $2.5\ \text{V}$ まで放電して初期放電容量を求めた。一方の電池については、更に充放電サイクル試験を 40 回行なった。また、他方の電池は 25°C にて充電後、 -10°C に冷却し、正極活物質 $1\ \text{g}$ につき $75\ \text{mA}$ の負荷電流にて $2.5\ \text{V}$ まで放電して -10°C における初期放電容量を求めることにより、 25°C における初期容量を 100% とした際の -10°C における容量発現率を求めた。

25°C における $2.5 \sim 4.3\ \text{V}$ における初期放電容量は $148\ \text{mAh/g}$ で

あり、40回充放電サイクル後の容量維持率は95.0%であった。また、-10℃における容量発現率は73%であった。

【0036】

〔実施例3〕

平均粒径10 μm かつ比表面積が66 m^2/g のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径15 μm かつ比表面積が1.2 m^2/g の炭酸リチウム粉末と、平均粒径0.23 μm かつ比表面積が9.8 m^2/g の酸化タンタル Ta_2O_5 粉末とを混合した。混合比は焼成後 $\text{LiCoO}_{0.998}\text{Ta}_{0.002}\text{O}_2$ となるように配合した。これら3種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を28体積%とした雰囲気下、910℃にて12時間焼成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、理学電機製RINT 2100型X線回折装置を用いてX線回折スペクトルを得た。 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.115° であった。

このようにして得た $\text{LiCoO}_{0.998}\text{Ta}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末と、アセチレンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粉末とを80/16/4の重量比で混合し、トルエンを添加しつつ混練、乾燥し、厚さ150 μm の正極板を作製した。

そして、厚さ20 μm のアルミニウム箔を正極集電体とし、セパレータには厚さ25 μm の多孔質ポリプロピレンを用い、厚さ500 μm の金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔20 μm を使用し、電解液には1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1)を用いてステンレス製簡易密閉セルをアルゴングローブボックス内で2個組立てた。

この2個の電池について、まず、25℃にて正極活物質1gにつき75mAの負荷電流で4.3Vまで充電し、正極活物質1gにつき75mAの負荷電流にて2.5Vまで放電して初期放電容量を求めた。一方の電池については、更に充放電サイクル試験を40回行なった。また、他方の電池は25℃にて充電後、-10℃に冷却し、正極活物質1gにつき75mAの負荷電流にて2.5Vまで放電

して -10°C における初期放電容量を求めることにより 25°C における初期容量を 100% とした際の -10°C における容量発現率を求めた。

25°C における $2.5\sim 4.3\text{V}$ における初期放電容量は 148mAh/g であり、 40 回充放電サイクル後の容量維持率は 96.1% であった。また、 -10°C における容量発現率は 75% であった。

【0037】

[実施例4]

平均粒径 $8\mu\text{m}$ かつ比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、平均粒径 $22\mu\text{m}$ かつ比表面積が $0.64\text{m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末と、平均粒径 $0.17\mu\text{m}$ かつ比表面積が $35\text{m}^2/\text{g}$ のアナターゼ型二酸化チタン粉末とを混合した。混合比は焼成後 $\text{LiCo}_{0.994}\text{Ti}_{0.006}\text{O}_2$ となるように配合した。これら3種の粉末を乾式混合した後、空気に酸素ガスを添加することにより酸素濃度を 19 体積%とした雰囲気下、 890°C にて 15 時間焼成した。

焼成後の粉末（正極活物質粉末）について、理学電機製RINT 2100型X線回折装置を用いてX線回折スペクトルを得た。 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^{\circ}$ 付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.127° であった。

このようにして得た $\text{LiCo}_{0.994}\text{Ti}_{0.006}\text{O}_2$ 粉末と、アセチレンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粉末とを $80/16/4$ の重量比で混合し、トルエンを添加しつつ混練、乾燥し、厚さ $150\mu\text{m}$ の正極板を作製した。

そして、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を正極集電体とし、セパレータには厚さ $25\mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレンを用い、厚さ $500\mu\text{m}$ の金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔 $20\mu\text{m}$ を使用し、電解液には $1\text{M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ ($1:1$)を用いてステンレス製簡易密閉セルをアルゴングローブボックス内で2個組立てた。

この2個の電池について、まず、 25°C にて正極活物質 1g につき 75mA の負荷電流で 4.3V まで充電し、正極活物質 1g につき 75mA の負荷電流にて

2. 5 Vまで放電して初期放電容量を求めた。一方の電池については、更に充放電サイクル試験を40回行なった。また、他方の電池は25℃にて充電後、-10℃に冷却し、正極活物質1 gにつき75 mAの負荷電流にて2. 5 Vまで放電して-10℃における初期放電容量を求めることにより25℃における初期容量を100%とした際の-10℃における容量発現率を求めた。

25℃における2. 5～4. 3 Vにおける初期放電容量は149 mA h/gであり、40回充放電サイクル後の容量維持率は95. 7%であった。また、-10℃における容量発現率は72%であった。

【0038】

【比較例1】

酸化チタンを添加しなかった他は、前記実施例1と同様にして正極活物質を合成した。実施例1と同様にして測定した(110)面の回折ピーク半値幅は0. 098°であった。また、実施例1と同様にして電池性能を評価したところ、25℃における初期容量は149 mA h/gであり、40回充放電サイクル後の容量維持率は94. 8%であり、-10℃における容量発現率は54%であった。

【0039】

【比較例2】

酸化チタンの添加量を変え、混合比は焼成後 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ となるように配合した他は、前記実施例1と同様にして正極活物質を合成した。実施例1と同様にして測定した(110)面の回折ピーク半値幅は0. 188°であった。また、実施例1と同様にして電池性能を評価したところ、25℃における初期容量は141 mA h/gであり、40回充放電サイクル後の容量維持率は93. 6%であり、-10℃における容量発現率は68%であった。

【0040】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、大きな電気容量を有し、低温での放電特性が良く、充放電サイクル耐久性に優れ、安全性の高い、リチウム二次電池用正極活物質が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 広い電圧範囲での使用を可能とし、大きな電気容量と優れた低温作動性を有する充放電サイクル耐久性に優れた安全性の高い非水電解液二次電池用複合酸化物を得る。

【解決手段】 式 $\text{LiCo}_{1-X}\text{M}_X\text{O}_2$ (式中、 $0.0005 \leq X \leq 0.02$ 、MはTa、Ti、Nbの群より選んだ少なくとも一種) で表され、CuK α を線源とするX線回折によって測定される $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面回折ピーク半値幅が $0.080 \sim 0.180^\circ$ であるリチウム二次電池用六方晶系リチウムコバルト複合酸化物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000108030]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
氏 名	セイミケミカル株式会社